

Family list

4 family members for:

JP2004186695

Derived from 3 applications.

- 1 Mono-, oligo- and poly-bis(thienyl) arylenes and their use as charge transport materials**
Publication Info: EP1439590 A2 - 2004-07-21
EP1439590 A3 - 2005-03-23
- 2 MONO-, OLIGO-, AND POLY-BIS(THIENYL)ARYLENE AND USE THEREOF AS CHARGE TRANSFER MATERIAL**
Publication Info: JP2004186695 A - 2004-07-02
- 3 Mono-, oligo- and poly-bis(thienyl) arylenes and their use as charge transport materials**
Publication info: US2004119049 A1 - 2004-06-24

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2006 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

08073936

MONO-, OLIGO-, AND POLY-BIS (THIENYL) ARYLENE AND USE THEREOF
AS CHARGE TRANSFER MATERIAL

PUB. NO.: 2004-186695 [JP 2004186695 A]

PUBLISHED: July 02, 2004 (20040702)

INVENTOR(s): HEENEY MARTIN

GILES MARK

TIERNEY STEVEN

MCCULLOCH IAIN

BAILEY CLARE

APPLICANT(s): MERCK PATENT GMBH

APPL. NO.: 2003-405547 [JP 2003405547]

FILED: December 04, 2003 (20031204)

PRIORITY: 02 02027102 [EP 200227102], EP (European Patent Office),
December 04, 2002 (20021204)

INTL CLASS: H01L-051/00; C07D-333/18; C07D-333/28; C08G-061/12;
H01L-029/786; H05B-033/14; H05B-033/22

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel material which is easily synthesizable, has a high charge mobility, good processability, and improved oxidation stability, and is used as a semiconductor material or charge transfer material.

SOLUTION: Mono-, oligo- and poly-bis (thienyl) arylene are used as the charge transfer material or the semiconductor for an electro-optic, electronic and electroluminescent device.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO&NCIPI

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 L 51/00	H 0 1 L 29/28	3 K 0 0 7
C 0 7 D 333/18	C 0 7 D 333/18	4 J 0 3 2
C 0 7 D 333/28	C 0 7 D 333/28	5 F 1 1 0
C 0 8 G 61/12	C 0 8 G 61/12	
H 0 1 L 29/786	H 0 5 B 33/14 A	
審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全31頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-405547 (P2003-405547)	(71) 出願人	591032596
(22) 出願日	平成15年12月4日 (2003.12.4)		メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ ト ベシュレンクテル ハフツング
(31) 優先権主張番号	02027102.9		Merck Patent Gesell schaft mit beschräe nkter Haftung
(32) 優先日	平成14年12月4日 (2002.12.4)		ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダ ルムシュタット フランクフルター シュ トラーセ 250
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		Frankfurter Str. 25 0, D-64293 Darmstadt , Federal Republic o f Germany
		(74) 代理人	100102842
			弁理士 葛和 清司
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 モノ、オリゴおよびポリビス (チエニル) アリーレン並びに電荷移動材料としてのこれらの使用

(57) 【要約】

【課題】 合成するのが容易であり、高い電荷可動性、良好な加工性および酸化安定性を有する、半導体材料もしくは電荷移動材料として用いるための新規な材料を提供する。

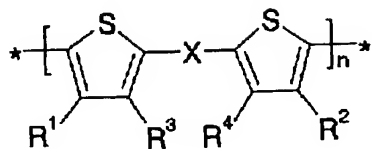
【解決手段】 本発明は、モノ、オリゴおよびポリビス (チエニル) アリーレンの、電気光学的、電子およびエレクトロルミネセントデバイスにおける電荷移動材料または半導体としての使用、モノ、オリゴおよびポリビス (チエニル) アリーレンを含む、電荷移動材料および半導体材料、素子およびデバイス並びに、新規なモノ、オリゴおよびポリビス (チエニル) アリーレンに関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I

【化 1】



I

10

式中、

X は、 $-C X^1 = C X^2 -$ 、 $-C \equiv C -$ または 随意に置換されているアリーレンもしくはヘテロアリーレンであり、

X^1 および X^2 は、互いに独立して、H、F、Cl または CN であり、

$R^1 - R^4$ は、互いに独立して、H、ハロゲン、随意に置換されているアルキル、シクロアルキル、アリールもしくはヘテロアリールまたは P-Sp であり、

P は、重合可能な、または反応性の基であり、

Sp は、スペーサー基または単結合であり、

n は、 ≥ 1 の整数であり、

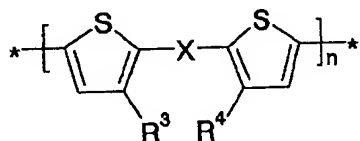
ただし、X が非置換チオフエン-2,5-ジイルであり、 R^1 および R^2 が H である場合には、 R^3 および R^4 の少なくとも 1 つは、F、Cl、Br、I または CN により単置換または多置換されているアルキルまたはシクロアルキル、随意に置換されているアリールまたはヘテロアリール、および P-Sp から選択される、
で表される少なくとも 1 種のモノマー、オリゴマーまたはポリマーを含む、半導体材料もしくは電荷移動材料、素子またはデバイス。

20

【請求項 2】

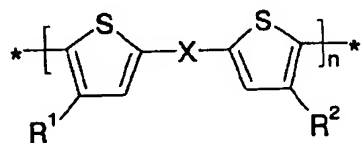
モノマー、オリゴマーまたはポリマーが、以下の式

【化 2】

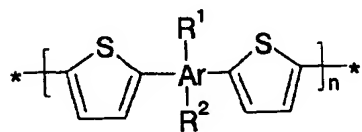


Ia

30



Ib



Ic

40

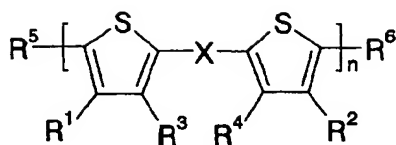
式中、X、n および $R^1 - R^4$ は、式 I において定義した通りであり、 $R^1 - R^4$ は、H とは異なり、Ar は、アリーレンまたはヘテロアリーレンである、
から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の半導体材料もしくは電荷移動材料、素子またはデバイス。

【請求項 3】

モノマー、オリゴマーまたはポリマーが、式 I 1

50

【化 3】



I1

式中、 $R^1 \sim R^4$ 、 X および n は、式 I において定義した通りであり、

R^5 および R^6 は、互いに独立して、 H 、ハロゲン、 $B(OR^7)(OR^8)$ 、 SnR^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、非置換であるか、 F 、 Cl 、 Br 、 I または CN により単置換または多置換されており、ここで、1つまたは2つ以上の隣接していない CH_2 基が、随意に、各々の場合において互いに独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^9-$ 、 $-SiR^{10}R^{11}-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ により、 O および/または S 原子が、互いに直接結合しないように置換されている、1~20個の C 原子を有する、直鎖状、分枝状もしくは環状アルキル、随意に置換されているアリールまたはヘテロアリールおよび $P-Sp$ であり、

R^7 および R^8 は、互いに独立して、 H もしくは1~12個の C 原子を有するアルキルであるか、または、 OR^7 および OR^8 は、ホウ素原子と共に、2~10個の C 原子を有する環状基を形成し、

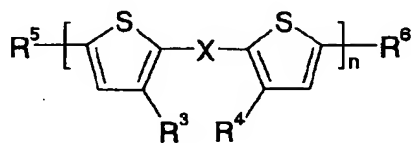
$R^9 \sim R^{11}$ は、互いに独立して、 H または1~12個の C 原子を有するアルキルである、

から選択されることを特徴とする、請求項1または2に記載の半導体材料もしくは電荷移動材料、素子またはデバイス。

【請求項 4】

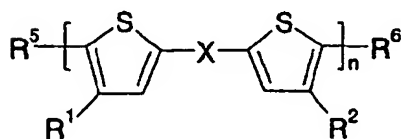
モノマー、オリゴマーまたはポリマーが、以下の式

【化 4】

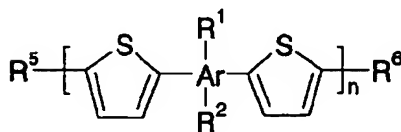


I1a

30



I1b



I1c

40

式中、 $R^1 \sim R^6$ 、 X 、 Ar および n は、式 I a~c および I 1 において示されている意味を有する、

から選択されることを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載の半導体材料もしくは電荷移動材料、素子またはデバイス。

【請求項 5】

オリゴマーまたはポリマーが、少なくとも95%の位置規則性を有することを特徴とする、請求項1~4のいずれかに記載の半導体材料もしくは電荷移動材料、素子またはデバ

50

イス。

【請求項6】

n が、1～5000の整数であることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の半導体材料もしくは電荷移動材料、素子またはデバイス。

【請求項7】

$R^1 \sim R^4$ が、H、ハロゲン、非置換であるか、F、Cl、Br、IまたはCNにより単置換または多置換されており、ここで、1つまたは2つ以上の隣接していない CH_2 基が、随意に、各々の場合において互いに独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^0-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ により、Oおよび/またはS原子が、互いに直接結合しないように置換されている、1～20個のC原子を有する、直鎖状、分枝状もしくは環状アルキル、随意に置換されているアリールまたはヘテロアリールおよびP-Sp-から選択されており、 R^0 および R^0 は、互いに独立して、Hまたは1～12個のC原子を有するアルキルであることを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の半導体材料もしくは電荷移動材料、素子またはデバイス。

【請求項8】

$R^1 \sim R^4$ が、随意に1個または2個以上のフッ素原子で置換された $C_1 \sim C_2$ 。アルキル、 $C_1 \sim C_2$ 。アルケニル、 $C_1 \sim C_2$ 。アルキニル、 $C_1 \sim C_2$ 。アルコキシ、 $C_1 \sim C_2$ 。チオアルキル、 $C_1 \sim C_2$ 。シリル、 $C_1 \sim C_2$ 。エステル、 $C_1 \sim C_2$ 。アミノ、 $C_1 \sim C_2$ 。フルオロアルキル、 m が1～6の整数である $(CH_2CH_2O)_m$ および随意に置換されたアリールまたはヘテロアリール、極めて好ましくは $C_1 \sim C_2$ 。アルキルまたは $C_1 \sim C_2$ 。フルオロアルキルから選択されることを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の半導体材料もしくは電荷移動材料、素子またはデバイス。

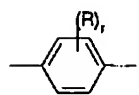
【請求項9】

XおよびAr(R^1R^2)が、25個までのC原子を有する単環式、二環式または三環式アリーレンまたはヘテロアリーレンであり、ここで、前記環は、縮合していることができ、そして、複素芳香族基が、好ましくはN、OおよびSから選択された少なくとも1個の複素環原子を含み、前記アリーレンおよびヘテロアリーレン基は、随意に、F、Cl、Br、I、CNおよび、非置換であるか、F、Cl、Br、I、 $-CN$ または1～20個のC原子を有する、直鎖状、分枝状もしくは環状アルキルの1つまたは2つ以上で置換されており、ここで、1つまたは2つ以上の隣接していない CH_2 基が、随意に、各々の場合において互いに独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^0-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ により、Oおよび/またはS原子が、互いに直接結合しないように置換されている、ことを特徴とする、請求項1～8のいずれかに記載の半導体材料もしくは電荷移動材料、素子またはデバイス。

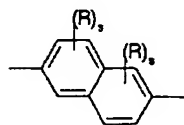
【請求項10】

Xが、以下の式

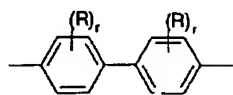
【化 5】



IIa

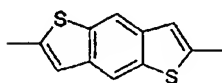


IIb

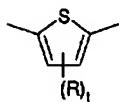


IIc

10



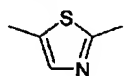
IIId



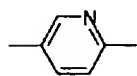
IIe

20

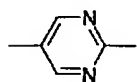
【化 6】



IIIf

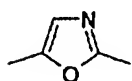


IIg

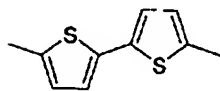


IIh

30

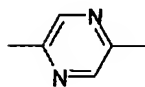


IIi

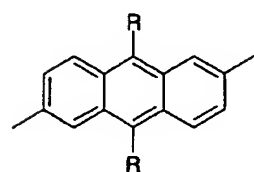


IIk

40



IIIm



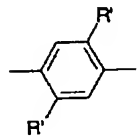
IIIn

式中、Rは、式IにおけるR¹の意味の1つを有し、rは、0、1、2、3または4であり、sは、0、1、2または3であり、tは、0、1または2である、およびこれらの鏡像から選択されることを特徴とする、請求項1～9のいずれかに記載の半導体材料もしくは電荷移動材料、素子またはデバイス。

【請求項11】

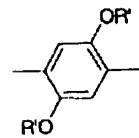
Ar (R¹ R²) が、以下の式

【化7】

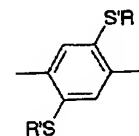


IIIa

10

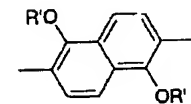


IIIb

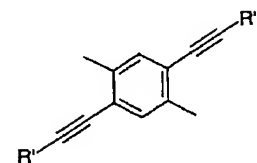


IIIc

20



IIId



IIIe

式中、R'は、式IにおけるR¹の意味の1つを有する、およびこれらの鏡像から選択されることを特徴とする、請求項1～10のいずれかに記載の半導体材料もしくは電荷移動材料、素子またはデバイス。

【請求項12】

請求項2～11のいずれかに記載の、式Ia～cまたはI1a～cで表されるモノマー、オリゴマーまたはポリマーであって、ただし、

a) XまたはArが、非置換チオフエン-2, 5-ジイルである場合には、R¹ - 4の少なくとも1つが、F、Cl、Br、IもしくはCNにより単置換もしくは多置換されているアルキルもしくはシクロアルキル、随意に置換されているアリールもしくはヘテロアリール、またはP-Sp-であり、

b) XおよびAr (R¹ R²) は、ジチエノチオフエン、1, 4-フェニレン、2, 5-ジアルキル-または2, 5-ジアルコキシ-1, 4-フェニレン、フラン-2, 5-ジイル、1-アルキル-1H-ピロール-2, 5-ジイル、9H-フルオレン-2, 7-ジイル、9, 9-ジアルキル-9H-フルオレン-2, 7-ジイル、N-アルキル-9H-カルバゾール-2, 7-ジイルおよびアントラセン-9, 10-ジイルとは異なり、

c) Ar (R¹ R²) は、2, 5-ジアルキル-または2, 5-ジアルコキシ-1, 4-フェニレン、ナフタレン-2, 6-ジイル、1, 4, 5および/または8位においてアルコキシ、ジメチルシロキサンまたはオキシメチルオキシラン基で置換されているナフタレン-4, 8-ジイル、9, 9-ジアルキル-9H-フルオレン-2, 7-ジイルおよびN 50

ーアルキルー9Hーカルバゾールー2, 7ージイルとは異なる、前記モノマー、オリゴマーまたはポリマー。

【請求項13】

請求項1～12のいずれかに記載の1種または2種以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマーを含む重合可能な液晶材料であって、少なくとも1種の重合可能な基を含み、随意に1種または2種以上の他の重合可能な化合物を含み、ここで、請求項1～12に記載の少なくとも1種の重合可能なモノマー、オリゴマーおよびポリマーおよび／または他の重合可能な化合物が、メソゲン性または液晶性である、前記重合可能な液晶材料。

【請求項14】

電荷移動特性を有し、請求項13に記載の重合可能な液晶材料から得られる異方性ポリマーフィルムであって、その液晶相において、巨視的に均一な配向に整列し、重合または架橋されて、配向した状態が固定される、前記異方性ポリマーフィルム。

【請求項15】

側鎖液晶ポリマーであって、請求項1～13のいずれかに記載の1種もしくは2種以上のモノマーもしくはオリゴマーまたは重合可能な材料の重合により、あるいは請求項1～13のいずれかに記載の1種もしくは2種以上のモノマーもしくはオリゴマーまたは重合可能な材料を、ポリマー主鎖に、重合類似反応において、随意に1種または2種以上の追加のメソゲン性または非メソゲン性モノマーでグラフトすることにより得られる、前記側鎖液晶ポリマー。

【請求項16】

請求項1～15のいずれかに記載のモノマー、オリゴマーおよびポリマー、重合可能な材料およびポリマーの半導体材料もしくは電荷移動材料としての実用であって、光学的、電気光学的もしくは電子デバイス、例えば集積回路の素子としての電界効果トランジスタ(FET)、平坦パネルディスプレイ用途のための薄膜トランジスタ(TFT)の、もしくは電波方式認識(RFID)タグ、または電荷移動層およびエレクトロルミネセント層の両方をエレクトロルミネセントディスプレイまたは液晶ディスプレイのバックライト中に含む有機発光ダイオード(OLED)用途用の半導体素子における前記使用。

【請求項17】

エレクトロルミネセント材料として、光起電またはセンサーデバイスにおける、電池における電極材料として、光導電体として、および電子写真式用途、例えば電子写真式記録のための、請求項12に記載のモノマー、オリゴマーまたはポリマーの使用。

【請求項18】

請求項1～15のいずれかに記載の材料、素子またはデバイスを含む、光学的、電気光学的または電子デバイス、FET、集積回路(IC)、TFTまたはOLED。

【請求項19】

請求項1～15のいずれかに記載の材料、素子もしくはデバイスまたは請求項18に記載のFET、IC、TFTもしくはOLEDを含む、平坦パネルディスプレイ用のTFTまたはTFTアレー、電波方式認識(RFID)タグ、エレクトロルミネセントディスプレイまたはバックライト。

【請求項20】

請求項19に記載のFETまたはRFIDタグを含む、セキュリティーマーキングまたはデバイス。

【請求項21】

酸化的にまたは還元的にドーピングされて、導電性イオン性種を形成する、請求項1～15のいずれかに記載のモノマー、オリゴマーおよびポリマー、材料またはポリマー。

【請求項22】

請求項21に記載のモノマー、オリゴマーまたはポリマー、材料またはポリマーを含む、電荷注入層、平坦化層、帯電防止フィルムまたは電子的用途もしくは平坦パネルディスプレイ用の導電性基板またはパターン。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、モノ、オリゴおよびポリビス（チエニル）アリーレンの、電気光学的、電子およびエレクトロルミネセントデバイスにおける半導体材料もしくは電荷移動材料としての使用に関する。本発明はさらに、モノ、オリゴおよびポリビス（チエニル）アリーレンを含む、半導体および電荷移動材料、素子およびデバイスに関する。本発明は、新規なモノ、オリゴおよびポリビス（チエニル）アリーレンに関する。

【背景技術】

【0002】

有機材料は、近年、有機ベース薄膜トランジスタおよび有機電界効果トランジスタにおける活性層として有望であると示されている（非特許文献1参照）。このようなデバイスは、スマートカード、セキュリティタグおよび平坦パネルディスプレイにおける切換素子における潜在的用途を有する。有機材料は、これらを溶液から溶着（deposit）させることができる場合には、これが、迅速な大面積の製作経路を可能にするため、これらのシリコン類似物にまさる実質的な費用上の利点を有すると考えられる。

【0003】

このデバイスの性能は、原理的に、半導電性材料の電荷担体可動性および電流オン/オフ比に基づいており、従って理想的な半導体は、オフ状態における低い導電性およびこれと組み合わせて、高い電荷担体可動性（ $> 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ）を有しなければならない。さらに、酸化により、低下したデバイス性能に至るため、半導電性材料が、酸化に対して比較的安定である、即ち、これが、高いイオン化ポテンシャルを有することが重要である。

【0004】

OFET用の有効なp型半導体であることが示されている既知の化合物は、ペンタセンである（非特許文献2参照）。真空溶着により薄膜として溶着させた際には、これは、 $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える担体可動性および 10^6 より大きい、極めて高い電流オン/オフ比を有することが示された。しかし、真空溶着は、大面積フィルムの製作には適さない高価な加工手法である。

【0005】

位置規則的な(regioregular)頭尾ポリ（3-ヘキシルチオフエン）は、 $1 \times 10^{-5} \sim 4.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の電荷担体可動性を有するが、 $10 \sim 10^3$ のむしろ低い電流オン/オフ比を有することが報告されている（非特許文献3参照）。この低いオン/オフ電流は、部分的に、ポリマーの低いイオン化ポテンシャルにより、これは、周囲条件下でポリマーの酸素ドーピングおよびその後の高いオフ電流をもたらす（非特許文献4参照）。

【0006】

高い位置規則性により、改善されたバックリングおよび最適化された微細構造がもたらされ、改善された電荷担体可動性がもたらされる（非特許文献5；非特許文献6；および非特許文献7参照）。一般的に、ポリ（3-アルキルチオフエン）は、改善された溶解性を示し、加工されて大面積フィルムを製作する溶液であることができる。しかし、ポリ（3-アルキルチオフエン）は、比較的低いイオン化ポテンシャルを有し、空气中でドーピングされやすい。

【0007】

【非特許文献1】エイチ・イー・カツツ(H. E. Katz)ら、エーシーシー・ケム・レス(Acc. Chem. Res)、2001、34、5、359

【非特許文献2】エス・エフ・ネルソン(S. F. Nelson)ら、アプル・フィズ・レト(Appl. Phys. Lett.)、1998、72、1854

【非特許文献3】ゼット・バオ(Z. Bao)ら、アプル・フィズ・レト(Appl. Phys. Lett.)、1996、69、4108

【非特許文献4】エイチ・シリリングハウス(H. Sirringhaus)ら、アドバンスド・ソリッド 50

・ステート・フィジックス(Adv. Solid State Phys.), 1999, 39, 101

【非特許文献 5】エイチ・シリリングハウス(H. Sirringhaus)ら、サイエンス(Science)、1998, 280, 1741-1744

【非特許文献 6】エイチ・シリリングハウス(H. Sirringhaus)ら、ネイチャー(Nature)、1999, 401, 685-688

【非特許文献 7】エイチ・シリリングハウス(H. Sirringhaus)ら、シンセティック・メタルズ(Synthetic Metals)、2000, 111-112, 129-132

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

10

本発明の目的は、合成するのが容易であり、高い電荷可動性、良好な加工性および酸化安定性を有する、半導体材料もしくは電荷移動材料として用いるための新規な材料を提供することにある。

本発明の他の目的は、これらの素子、例えば集積回路の素子としての電界効果トランジスタ(FET)もしくは薄膜トランジスタ(TFT)の、および有機発光ダイオード(OLED)用途、例えばエレクトロルミネセントディスプレイまたは液晶ディスプレイのバックライトを含む、新規な半導体および電荷移動素子、並びに新規なおよび改善された電気光学的、電子およびエレクトロルミネセントデバイスを提供することにある。

本発明の他の目的は、以下の記載から、当業者に直ちに明らかである。

【課題を解決するための手段】

20

【0009】

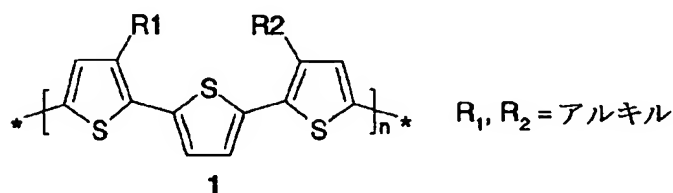
本発明者らは、これらの目的は、半導体および電荷移動材料としての、モノ、オリゴおよびポリビス(チエニル)アリーレンを用いることにより達成することができることを見出した。

【0010】

塩化第二鉄酸化的カップリングにより製造されたポリ-3, 3''-ジアルキル-2, 2':5', 2''-ターチオフェン(1)は、W0 94/02530中に、およびM. C. Gallazi et al., Synthetic Metals 2002, 128, 91により記載されている。

【化1】

30



【0011】

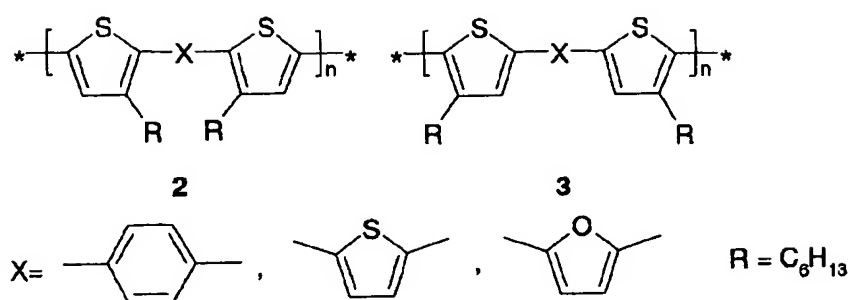
W0 94/02530、EP-A-0 945 723およびW0 99/31494には、ポリ-3, 3''-ジアルキル-2, 2':5', 2''-ターチオフェン(1)を、これらのドーピングされた導電性形態において、ガスセンサーにおける導電性層として適用することが報告されている。さらに、JP-A-63-002251には、二次電池におけるポリマー陰極として用いるための、電解質重合により製造された導電性ポリ-3, 3''-ジアルキル-2, 2':5', 2''-ターチオフェン(1)が開示されている。

40

【0012】

S. Holdcroft et al., Macromolecules 1999, 32, 6889には、エレクトロルミネセント材料として用いるための、ポリ(ビス(ヘキシルチエニル)アリーレン)(2)および(3)が開示されている。

【化 2】

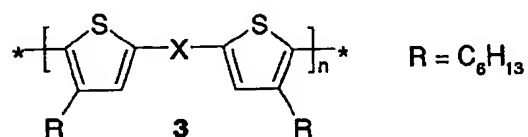


10

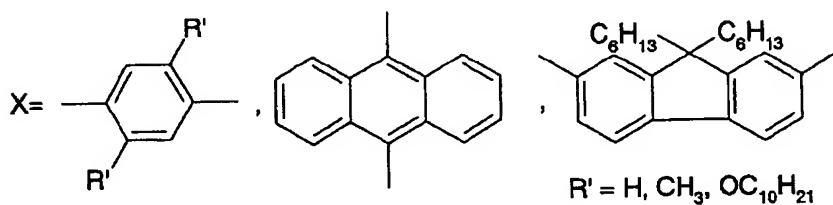
【 0 0 1 3 】

A. J. Heeger et al., Macromolecules 2001, 34, 7241には、エレクトロルミネセント材料として用いるための、ポリ（ビス（チエニル）アリーレン）（3）が開示されている。

【化 3】



20

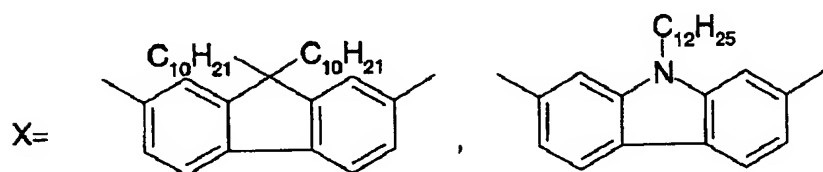
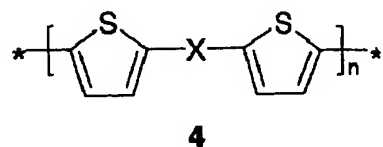


【 0 0 1 4 】

30

W0 01/78151には、電気化学的重合により得られた、有機発光デバイスにおいて用いるためのポリ（ビス（チエニル）アリーレン）（4）が開示されている。

【化 4】

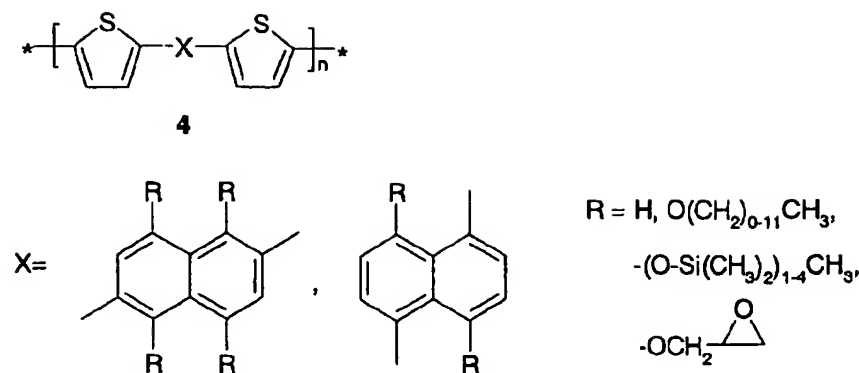


40

【 0 0 1 5 】

US 6,359,149には、導電性ポリ（ビス（チエニル）アリーレン）（4）および電極材料としてのこれらの使用が開示されている。

【化 5】

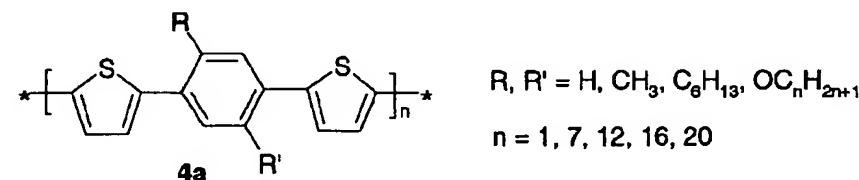


10

【 0 0 1 6 】

Reynolds et al., Macromolecules 1991, 24, 678およびMacromolecules 1992, 25, 849には、塩化第二鉄酸化的カップリングにより製造されたポリ（ビス（チエニル）アリーレン）（4a）およびこれらのドーピングされた導電性形態が開示されている。

【化 6】



20

【 0 0 1 7 】

しかし、前述の材料の、半導体材料もしくは電荷移動材料としての適用は、報告されていない。

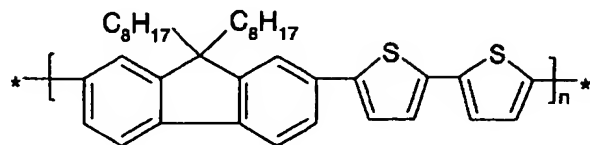
【 0 0 1 8 】

Sirringhaus et al. Appl. Phys. Lett. 2000, 77(3), 406には、265℃より高いサーモトロピック、ネマティックLC相を有し、単ドメイン状態に配向して、改善された電界効果可動性をもたらす、ABタイプブロックコポリマーであるポリ-9,9'-ジ

30

オクチル-フルオレン-コーピチオフェン

【化 7】



およびTFTにおけるその使用が報告されている。

40

【 0 0 1 9 】

本発明の他の観点には、改善された特性を有し、半導体材料もしくは電荷移動材料および他の使用に適する、新規なモノ、オリゴおよびポリビス（チオフェン）アリーレンの合成に関する。

【 0 0 2 0 】

本発明の他の観点には、ビス（チオフェン）アリーレン単位を含む中心核を有し、前記核が、随意にスペーサー基を介して、1つまたは2つの重合可能な基に結合している、反応性メソゲンに関する。反応性メソゲンは、液晶相を誘発または増強することができ、または液晶自体である。これらは、これらの中間相において配向することができ、1または2以上の重合可能な基は、インサイチュ(in situ)で重合または架橋して、高い程度の秩序

50

を有するポリマーフィルムを形成し、従って高い安定性および高い電荷担体可動性を有する改善された半導体材料を得ることができる。

【 0 0 2 1 】

本発明の他の観点は、液晶ポリマー、例えば液晶主鎖または側鎖ポリマー、特に、本発明の反応性メソゲンから得られ、これを次にさらに、例えば溶液から、半導体デバイスにおいて用いるための薄層として加工する液晶側鎖ポリマーに関する。

【 0 0 2 2 】

用語の定義

用語「液晶性またはメソゲン性材料」または「液晶性またはメソゲン性化合物」は、1 つまたは 2 つ以上の棒型、薄い木片型またはディスク型のメソゲン性基、即ち液晶相挙動 10 を誘発する能力を有する基を含む材料または化合物を意味する。メソゲン性基を含む化合物または材料は、必ずしもそれら自体液晶相を示す必要はない。また、これらが、他の化合物との混合物においてのみ、あるいはメソゲン性化合物もしくは材料またはこれらの混合物を重合させた際に、液晶相挙動を示すことが可能である。

【 0 0 2 3 】

用語「重合可能な」は、重合反応、例えばラジカル性またはイオン性連鎖重合、重付加または重縮合に関与することができる化合物または基、および例えば、重合類似反応においてポリマー主鎖に縮合または付加によりグラフトされることができる反応性化合物または 20 は反応性基を含む。

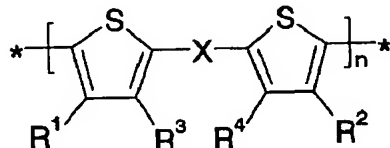
用語「フィルム」は、いくらか顕著な機械的安定性および可撓性を示す自立性、即ち独立して立つフィルム、並びに支持基板上または 2 つの基板の間の被膜または層を含む。

【 0 0 2 4 】

発明の概要

本発明は、式 I

【化 8】



I

式中、

X は、 $-C X^1 = C X^2 -$ 、 $-C \equiv C -$ または随意に 1 つまたは 2 つ以上の基 R^1 で置換されているアリーレンもしくはヘテロアリーレンであり、

X^1 および X^2 は、互いに独立して、H、F、Cl または CN であり、

【 0 0 2 5 】

$R^1 - R^4$ は、互いに独立して、H、ハロゲン、随意に置換されているアルキル、シクロアルキル、アリールもしくはヘテロアリールまたは P-Sp- であり、

P は、重合可能な、または反応性の基であり、

Sp は、スパーサー基または単結合であり、

n は、 ≥ 1 の整数であり、

ただし、X が非置換チオフェン-2, 5-ジイルであり、 R^1 および R^2 が H である場合には、 R^3 および R^4 の少なくとも 1 つは、F、Cl、Br、I または CN により単置換または多置換されているアルキルまたはシクロアルキル、随意に置換されているアリールまたはヘテロアリール、および P-Sp- から選択される、
で表されるモノマー、オリゴマーおよびポリマーの、半導体材料もしくは電荷移動材料としての使用に関する。

【 0 0 2 6 】

本発明は、さらに、少なくとも 1 種の式 I で表されるモノマー、オリゴマーまたはポリマーを含む、半導体材料もしくは電荷移動材料、素子またはデバイスに関する。

40

50

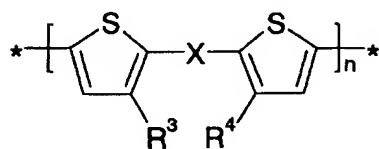
【 0 0 2 7 】

本発明は、さらに、本発明のモノマー、オリゴマーおよびポリマーの、光学的、電気光学的もしくは電子デバイス、例えば集積回路の素子としての電界効果トランジスタ（FET）、平坦パネルディスプレイ用途のための薄膜トランジスタ（TFT）の、もしくは電波方式認識（RFID）タグ、または電荷移動層およびエレクトロルミネセント層の両方をエレクトロルミネセントディスプレイまたは液晶ディスプレイのバックライト中に含む有機発光ダイオード（OLED）用途用の半導電性素子における半導体材料もしくは電荷移動材料としての使用に関する。

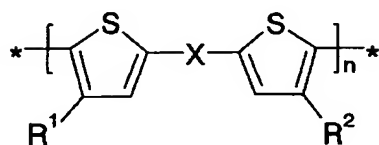
【 0 0 2 8 】

本発明は、さらに、式 I で表される新規なモノマー、オリゴマーまたはポリマーであつて、これらが、以下の従属式

【 化 9 】

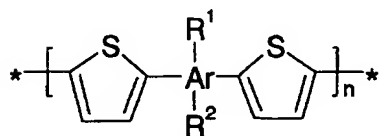


Ia



Ib

20



Ic

式中、X、n および R¹ - ⁴ は、式 I において定義した通りであり、R¹ - ⁴ は、H とは異なり、Ar は、アリーレンまたはヘテロアリーレンであり、

30

ただし、

【 0 0 2 9 】

a) X または Ar が、非置換チオフェン-2,5-ジイルである場合には、R¹ - ⁴ の少なくとも1つが、F、Cl、Br、I もしくは CN により単置換もしくは多置換されているアルキルもしくはシクロアルキル、随意に置換されているアリールもしくはヘテロアリール、または P-Sp- であり、

b) X および Ar (R¹ R²) は、ジチエノチオフェン、1,4-フェニレン、2,5-ジアルキル-または2,5-ジアルコキシ-1,4-フェニレン、フラン-2,5-ジイル、1-アルキル-1H-ピロール-2,5-ジイル、9H-フルオレン-2,7-ジイル、9,9-ジアルキル-9H-フルオレン-2,7-ジイル、N-アルキル-9H-カルバゾール-2,7-ジイルおよびアントラセン-9,10-ジイルとは異なり、

c) Ar (R¹ R²) は、2,5-ジアルキル-または2,5-ジアルコキシ-1,4-フェニレン、ナフタレン-2,6-ジイル、1,4,5 および/または8位においてアルコキシ、ジメチルシロキサンまたはオキシメチルオキシラン基で置換されているナフタレン-4,8-ジイル、9,9-ジアルキル-9H-フルオレン-2,7-ジイルおよびN-アルキル-9H-カルバゾール-2,7-ジイルとは異なる、

から選択されることを特徴とする、モノマー、オリゴマーまたはポリマーに関する。

【 0 0 3 0 】

本発明は、さらに、エレクトロルミネセント材料として、光起電またはセンサーデバイスにおける、電池における電極材料として、光導電体として、および電子写真式用途、例

50

例えば電子写真式記録のための、本発明の新規なモノマー、オリゴマーおよびポリマーの使用に関する。

本発明は、さらに、本発明の半導電性または電荷移動材料、素子またはデバイスを含む、光学的、電気光学的または電子デバイス、FET、集積回路(IC)、TFTまたはOLEDに関する。

【0031】

本発明は、さらに、本発明の半導電性または電荷移動材料、素子もしくはデバイスまたはFET、IC、TFTもしくはOLEDを含む、平坦パネルディスプレイ用のTFTまたはTFTアレー、電波方式認識(RFID)タグ、エレクトロルミネセントディスプレイまたはバックライトに関する。

本発明は、さらに、本発明のFETまたはRFIDタグを含む、セキュリティーマーキングまたはデバイスに関する。

【発明の効果】

【0032】

式Iで表されるポリマーにおいて、置換されたチオフェン単位の他の π 共役種との共重合により、HOMOエネルギーレベルの位置を移動させる方法が得られる。HOMOレベルを一層負にさせ、イオン化ポテンシャルを増大させると、空気酸化に対する感受性が減少し、従って安定性が改善される。トランジスタにおいて用いられる際に、これにより、トランジスタのOFF電流が減少し、従ってON/OFF比率が増大する。

【0033】

チオフェンにおける位置規則性および形態は、高い可動性のために大いに重要である。位置規則性を固定する容易な方法は、例えば2つのアルキルチオフェンおよび1つの他の共役した種で構成されている位置規則的な三量体を含むポリマーを形成することである。これらの単位の中心対称な(centro symmetric)性質は、位置規則的な合成を保証する。

また、芳香族単位XおよびArの変形を用いて、本発明のポリマーにおける液晶挙動を増強または誘発することができ、これにより、トランジスタにおける半導体の形態を制御することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

式IおよびIa~cにおける R^1 ~ R^4 は、好ましくは、H、ハロゲン、非置換であるか、F、Cl、Br、IまたはCNにより単置換または多置換されており、ここで、1つまたは2つ以上の隣接していない CH_2 基が、随意に、各々の場合において互いに独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^0-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ により、Oおよび/またはS原子が、互いに直接結合しないように置換されている、1~20個のC原子を有する、直鎖状、分枝状もしくは環状アルキル、随意に置換されているアリールまたはヘテロアリールおよびP-Sp-から選択される。
 R^0 および R^0 は、互いに独立して、Hまたは1~12個のC原子を有するアルキルである。

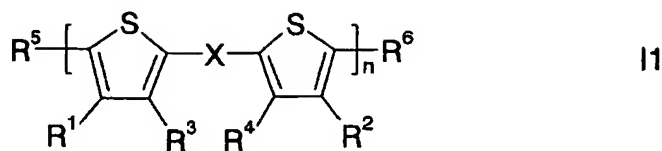
【0035】

式Iで表されるモノ、オリゴおよびポリマーにおいて、Xが、非置換チオフェン-2,5-ジイルであり、 R^1 および R^2 が、Hである場合には、 R^3 および R^4 の少なくとも一方、極めて好ましくは両方は、F、Cl、Br、IまたはCNにより単置換または多置換されており、ここで、1つまたは2つ以上の隣接していない CH_2 基が、随意に、各々の場合において互いに独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^0-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ により、Oおよび/またはS原子が、互いに直接結合しないように置換されている、1~20個のC原子を有する、直鎖状、分枝状もしくは環状アルキル、随意に置換されているアリールもしくはヘテロアリールまたはP-Sp-から選択される。

【 0 0 3 6 】

式 I で表されるモノマー、オリゴマーおよびポリマーは、好ましくは、式 I 1

【 化 1 0 】

式中、 $R^1 - R^4$ 、X および n は、式 I において定義した通りであり、

10

R^5 および R^6 は、互いに独立して、H、ハロゲン、 $B(OR^7)(OR^8)$ 、 SnR^9 、 $R^{10}R^{11}$ 、非置換であるか、F、Cl、Br、I または CN により単置換または多置換されており、ここで、1 つまたは 2 つ以上の隣接していない CH_2 基が、随意に、各々の場合において互いに独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{10}-$ 、 $-SiR^{10}R^{11}-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ により、O および / または S 原子が、互いに直接結合しないように置換されている、1 ~ 20 個の C 原子を有する、直鎖状、分枝状もしくは環状アルキル、随意に置換されているアリールまたはヘテロアリールおよび P-Sp であり、

R^7 および R^8 は、互いに独立して、H もしくは 1 ~ 12 個の C 原子を有するアルキルであるか、または、 OR^7 および OR^8 は、ホウ素原子と共に、2 ~ 10 個の C 原子を有する環状基を形成し、

20

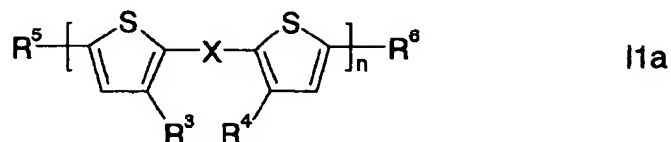
$R^9 \sim R^{11}$ は、互いに独立して、H または 1 ~ 12 個の C 原子を有するアルキルである、

から選択される。

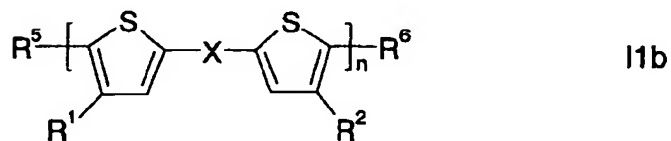
【 0 0 3 7 】

式 I a ~ c で表されるモノマー、オリゴマーおよびポリマーは、好ましくは、以下の式

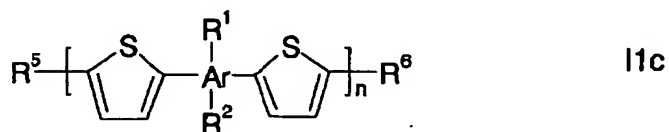
【 化 1 1 】



30



I1b



I1c

40

式中、 $R^1 - R^6$ 、Ar、X および n は、前に示した意味を有する、

から選択される。

【 0 0 3 8 】

特に好ましいのは、それぞれ R^1 および R^2 または R^3 および R^4 が同一の意味を有する、式 I 1 a ~ c で表される化合物である。

特に好ましいのは、 $R^1 - R^4$ の少なくとも 1 つが、アルキルまたはフルオロアルキル基

50

を示す、式 I、I 1、I a ~ c および I 1 a ~ c で表されるモノマー、オリゴマーおよびポリマーである。アルキルおよびフルオロアルキル基を導入すると、本発明の材料の溶解性および従って溶液加工性が改善される。さらに、また、フルオロアルキル基の存在により、本発明の材料が、n 型半導体として有効になる。

【 0 0 3 9 】

特に好ましいのは、式 I および I 1 で表される位置規則的なポリマー、特に式 I a ~ c および I 1 a ~ c で表される位置規則的なポリマーである。これらのポリマーにおける位置規則性は、好ましくは、少なくとも 90 %、特に 95 % またはこれ以上、極めて好ましくは 98 % またはこれ以上、最も好ましくは 99 ~ 100 % である。

位置規則的なポリマーは、これらが、強力な鎖間 π - π 積み重ね相互作用および高い程度 10 の結晶性を示し、これらを、高い担体可動性を有する有効な電荷移動材料とするため、有利である。

【 0 0 4 0 】

さらに好ましいのは、重合または架橋反応が可能である少なくとも 1 種の反応性基 P を含む、式 I で表されるモノマー、オリゴマーおよびポリマーである。

さらに好ましいのは、メソゲン性または液晶性である、式 I で表されるモノマー、オリゴマーおよびポリマー、特に、カラマイト相 (calamitic phase) を形成するポリマー、並びにカラマイト相を形成する、1 つまたは 2 つ以上の基 P-S p- を含む、式 I で表される反応性メソゲンである。

【 0 0 4 1 】

さらに好ましいのは、本明細書中に示した式で表されるモノマー、オリゴマーおよびポリマーであり、ここで、

- n が、1 ~ 5000 の整数である、

- n が、2 ~ 5000、特に 20 ~ 1000 の整数である、

- n が、2 ~ 5 の整数である、

- n が、1 ~ 15 の整数であり、R⁵ および R⁶ の一方または両方が、P-S p- を示す

- R¹ - ⁶ の少なくとも 1 つが、P-S p- を示す、

- n が、2 ~ 5000 の整数であり、R⁵ および R⁶ が、P-S p- とは異なる、

【 0 0 4 2 】

- 分子量が、5000 ~ 100000 である、

- R¹ - ⁴ が、随意に 1 個または 2 個以上のフッ素原子で置換された C₁ ~ C₂。アルキル、C₁ ~ C₂。アルケニル、C₁ ~ C₂。アルキニル、C₁ ~ C₂。アルコキシ、C₁ ~ C₂。チオアルキル、C₁ ~ C₂。シリル、C₁ ~ C₂。エステル、C₁ ~ C₂。アミノ、C₁ ~ C₂。フルオロアルキル、m が 1 ~ 6 の整数である (CH₂CH₂O)_m および随意に置換されたアリールまたはヘテロアリール、極めて好ましくは C₁ ~ C₂。アルキルまたは C₁ ~ C₂。フルオロアルキルから選択される、

【 0 0 4 3 】

- X が、-CX¹=CX²- または -C≡C- であり、X¹ および X² が、好ましくは、同時に F ではない、

- 式 I a、I b、I 1 a および I 1 b における X が、1, 4-フェニレン、2, 5-ジアルキル-または 2, 5-ジアルコキシ-1, 4-フェニレン、フラン-2, 5-ジイル、1-アルキル-1H-ピロール-2, 5-ジイル、9, 9-ジアルキル-9H-フルオレン-2, 7-ジイル、N-アルキル-9H-カルバゾール-2, 7-ジイルおよびアントラセン-9, 10-ジイルとは異なる、

- n > 1 である。

【 0 0 4 4 】

X および Ar (R¹ R²) は、好ましくは、25 個までの C 原子を有する単環式、二環式または三環式アリーレンまたはヘテロアリーレンであり、ここで、前記環は、縮合していることができ、そして、複素芳香族基は、好ましくは N、O および S から選択された少 50

なくとも1個の複素環原子を含む。前記アリーレンおよびヘテロアリーレン基は、随意に、F、Cl、Br、I、CNおよび、非置換であるか、F、Cl、Br、I、-CNまたは前記アルキルは、1~20個のC原子を有する、直鎖状、分枝状もしくは環状アルキルの1つまたは2つ以上で置換されていて-OHにより単置換または多置換されており、ここで、1つまたは2つ以上の隣接していないCH₂基が、随意に、各々の場合において互いに独立して、-O-、-S-、-NH-、-NR^o-、-SiR^oR^o-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=C H-または-C≡C-により、Oおよび/またはS原子が、互いに直接結合しないように置換されている。

【0045】

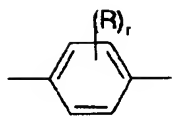
10

Xは、好ましくは、フッ素化されたフェニル、ピリジン、ピリミジン、ビフェニル、ナフタレン、2, 2'-ビチオフエン、フッ素化されたチオフエン、ベンゾ[1, 2-b: 4, 5-b']ジチオフエン、アントラセン-2, 6-ジイル、チアゾールおよびオキサゾールから選択され、これらのすべては、非置換であるか、Lで単置換または多置換されており、ここで、Lは、F、Cl、Brまたは1~12個のC原子を有するアルキル、アルコキシ、アルキルカルボニルもしくはアルコキシカルボニル基であり、ここで、1個または2個以上のH原子は、随意に、FまたはClにより置換されている。

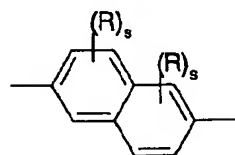
【0046】

最も好ましくは、式IおよびI 1におけるXは、以下の式およびこれらの鏡像

【 化 1 2 】

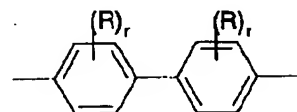


IIa

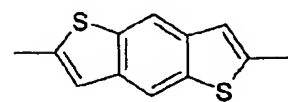


IIb

10

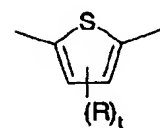


IIc

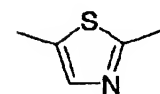


IIId

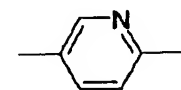
20



IIe

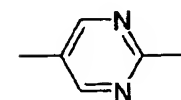


IIIf

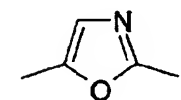


IIg

30



IIh

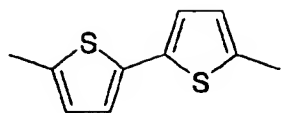


IIi

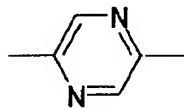
40

【 0 0 4 7 】

【化 1 3】

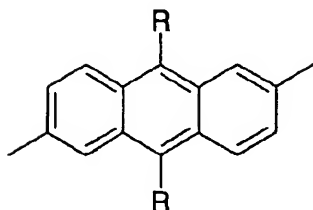


IIk



IIl

10



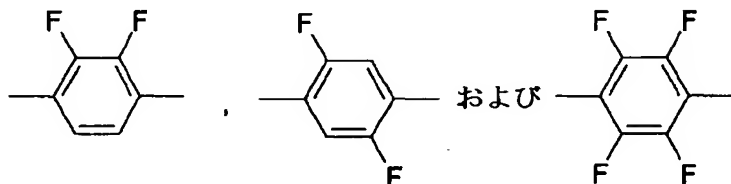
IIl

式中、Rは、前に示したR¹の意味の1つおよび、好ましくは、前に定義したLの意味の 20
1つを有し、rは、0、1、2、3または4であり、sは、0、1、2または3であり、
tは、1または2である、
から選択される。

【0048】

式IIaで表される特に好ましい基は、

【化 1 4】



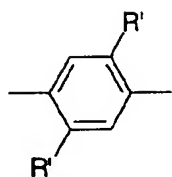
30

である。

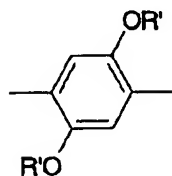
【0049】

式IcおよびIIcにおけるAr (R¹ R²) は、最も好ましくは、以下の式およびこれらの鏡像

【化 1 5】

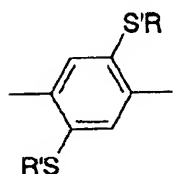


IIIa

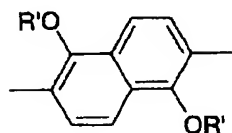


IIIb

10

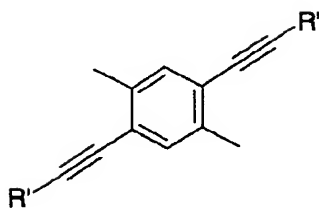


IIIc



IIId

20



IIIE

式中、 R' は、式 I における R' の意味の 1 つを有し、好ましくは、前に定義した L の意味の 1 つ、極めて好ましくはアルキル、好ましくは随意にフッ素化されている、1 ~ 20 個の C 原子を有する直鎖状アルキルを有する、から選択される。

【0050】

式 Ia ~ c で表される新規なモノマー、オリゴマーおよびポリマーにおいて、X は、最も好ましくは、上記式 IIa ~ h、特に式 IIc、IIId、IIIE、IIIf、IIi、IIk および IIIm から選択され、ここで、R は、好ましくは、F、Cl、1 ~ 15 個の C 原子を有するアルキルまたはフッ素化されているアルキルまたはアルコキシである。 40

式 Ia ~ c で表される新規なモノマー、オリゴマーおよびポリマーにおいて、Ar は、最も好ましくは、 R' が、好ましくは随意にフッ素化されている、1 ~ 15 個の C 原子を有する直鎖状アルキルである、上記式 IIIc および IIIe から、または、 R' が 1 ~ 15 個の C 原子を有するフルオロアルキルである、式 IIIa、IIIb および IIId から選択される。

【0051】

R、 R' および R^{1-6} の 1 つがアリールまたはヘテロアリールである場合には、これは、好ましくは、25 個までの C 原子を有する単環式、二環式または三環式芳香族または複素芳香族基であり、ここで、環は、縮合していることができ、ここで、複素芳香族基は、好ましくは N、O および S から選択された少なくとも 1 個の複素環原子を含む。これは 50

、随意に、F、Cl、Br、I、CNおよび、非置換であるか、F、Cl、Br、I、CNまたは-OHにより単置換または多置換されており、ここで、1つまたは2つ以上の隣接していないCH₂基が、随意に、各々の場合において互いに独立して、-O-、-S-、-NH-、-NR⁰-、-SiR⁰R⁰-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-CO-S-、-CH=CH-または-C≡C-により、Oおよび/またはS原子が、互いに直接結合しないように置換されている、1~20個のC原子を有する、直鎖状、分枝状もしくは環状アルキルの1つまたは2つ以上で置換されている。

[0 0 5 2]

特に好ましいアリアルおよびヘテロアリアル基は、フェニル、フッ素化フェニル、ピリジン、ピリミジン、ピフェニル、ナフタレン、チオフエン、フッ素化チオフエン、ベンゾ〔1, 2-b: 4, 5-b'〕ジチオフエン、チアゾールおよびオキサゾールであり、これらのすべては、非置換であるか、前に定義したしにより単置換または多置換されている

【 0 0 5 3 】

本明細書中に示す式において、R、R' および R¹ ~ ⁶ の 1 つが、アルキルまたはアルコキシ基である、即ち、ここで末端 CH₃ 基が -O- により置換されている場合には、これは、直鎖状または分枝状であることができる。これは、好ましくは直鎖状であり、2 ~ 8 個の炭素原子を有し、従って好ましくは、例えば、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシまたはオクトキシ、さらにメチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ノノキシ、デコキシ、ウンデコキシ、ドデコキシ、トリデコキシまたはテトラデコキシである。

【 0 0 5 4 】

オキサアルキル、即ちここで、1つのCH₂基が-O-により置換されているものは、好ましくは、例えば、直鎖状2-オキサプロピル(=メトキシメチル)、2-(=エトキシメチル)もしくは3-オキサブチル(=2-メトキシエチル)、2-、3-もしくは4-オキサペンチル、2-、3-、4-もしくは5-オキサヘキシル、2-、3-、4-、5-もしくは6-オキサヘプチル、2-、3-、4-、5-、6-もしくは7-オキサオクチル、2-、3-、4-、5-、6-、7-もしくは8-オキサノニルまたは2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-もしくは9-オキサデシルである。

[0 0 5 5]

フルオロアルキルまたはフッ素化されたアルキルまたはアルコキシは、好ましくは直鎖状 $(O)C_1F_{2i+1}$ であり、ここで、 i は、 $1 \sim 20$ 、特に $1 \sim 15$ の整数であり、極めて好ましくは、 $(O)CF_3$ 、 $(O)C_2F_5$ 、 $(O)C_3F_7$ 、 $(O)C_4F_9$ 、 $(O)C_5F_{11}$ 、 $(O)C_6F_{13}$ 、 $(O)C_7F_{15}$ または $(O)C_8F_{17}$ 、最も好ましくは $(O)C_6F_{13}$ である。

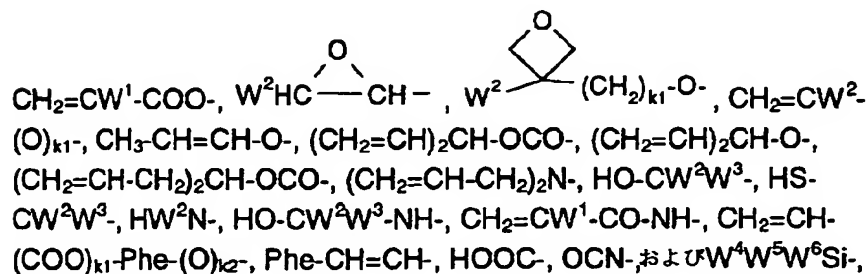
ハロゲン、好ましくは、F、Br または Cl である。

ヘテロ原子は、好ましくは、N、OおよびSから選択される。

【 0 0 5 6 】

重合可能または反応性基 P は、好ましくは、

【化 1 6】

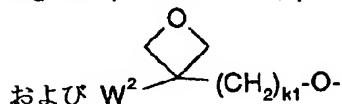


から選択され、 W^1 は、 H 、 Cl 、 CN 、フェニルまたは 1～5 個の C 原子を有するアルキル、特に H 、 Cl または CH_3 であり、 W^2 および W^3 は、互いに独立して、 H または 1～5 個の C 原子を有するアルキル、特にメチル、エチルまたは n -プロピルであり、 W^4 、 W^5 および W^6 は、互いに独立して、 Cl 、1～5 個の C 原子を有するオキサアルキルまたはオキサカルボニルアルキルであり、 $Ph e$ は、1,4-フェニレンであり、 k_1 および k_2 は、互いに独立して 0 または 1 である。

【0057】

特に好ましい基 P は、

【化 17】



10

である。

極めて好ましいのは、アクリレートおよびオキセタン基である。オキセタンは、重合（架橋）により比較的低い収縮を生じ、これにより、フィルム内の比較的低い応力発生が得られ、秩序づけの一層高い保持および一層少ない欠陥がもたらされる。オキセタン架橋はまた、陽イオン性開始剤を必要とし、これは、遊離基開始剤とは異なり、酸素に対して不 20 活性である。

【0058】

スペーサー基 S_p に関して、当業者にこの目的で知られているすべての基を、用いることができる。スペーサー基 S_p は、好ましくは、 $P-S_p-P-S_p'-X$ であるように、式 $S_p'-X$ で表され、ここで、

S_p' は、非置換であるか、 F 、 Cl 、 Br 、 I または CN により単置換または多置換されていることができる、20 個までの C 原子を有するアルキレンであり、また、1 つまたは 2 つ以上の隣接していない CH_2 基は、各々の場合において互いに独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^0-$ 、 $-SiR^0R^0R^0-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCO-O-$ 、 $-S-CO-$ 、 $-CO-S-$ 、 $-CH=CH-$ または $-C\equiv C-$ に 30 より、 O および S 原子が、互いに直接結合しないように置換されていることが可能であり、

【0059】

X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-COO-$ 、 $-CO-NR^0-$ 、 $-NR^0-CO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CR^0-$ 、 $-CX^1=CX^2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-COO-$ 、 $-OCO-CH=CH-$ または単結合であり、

R^0 、 R^0R^0 、 X^1 および X^2 は、前に示した意味の 1 つを有する。

40

【0060】

X は、好ましくは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CF_2S-$ 、 $-SCF_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CF_2-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CR^0-$ 、 $-CX^1=CX^2-$ 、 $-C\equiv C-$ または単結合であり、特に $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CX^1=CX^2-$ または単結合であり、極めて好ましくは、共役系を形成することができる基、例えば $-C\equiv C-$ または $-CX^1=CX^2-$ または単結合である。

【0061】

代表的な基 S_p' は、例えば、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n-$ 、 $-CH_2C$ 50

H_2 、 $-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-S-CH_2CH_2-$ 、または $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-$ 、 $-$ または $-(SiR^oR^{o'}-O)-$ であり、 p は、 $2 \sim 12$ の整数であり、 q は、 $1 \sim 3$ の整数であり、 R^o および $R^{o'}$ は、前に示した意味を有する。

【0062】

好ましい基 Sp' は、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、ノニレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、オクタデシレン、エチレンオキシエチレン、メチレンオキシブチレン、エチレン-チオエチレン、エチレン-N-メチルイミノエチレン、1-メチルアルキレン、エテニレン、プロベニレンおよびブテニレンである。

【0063】

10

さらに好ましいのは、1つまたは2つの基 $P-Sp-$ を有する化合物であり、ここで、 Sp は、単結合である。

2つの基 $P-Sp-$ を有する化合物の場合において、2つの重合可能な基 P および2つのスペーサー基 Sp の各々は、同一であるかまたは異なることができる。

【0064】

重合または共重合により本発明の化合物または混合物から得られた $SCLCp$ は、重合可能な基 P により形成された主鎖を有する。

本発明のモノマー、オリゴマーおよびポリマーは、既知の方法により、またはこれと同様にして合成することができる。いくつかの好ましい方法を、以下に記載する。

2種の一般的な方法が、本発明のポリマーを製造するために可能である：予め形成した 20
三量体の重合および2種のコモノマーを用いた直接的な重合。

【0065】

方法1：三量体の重合

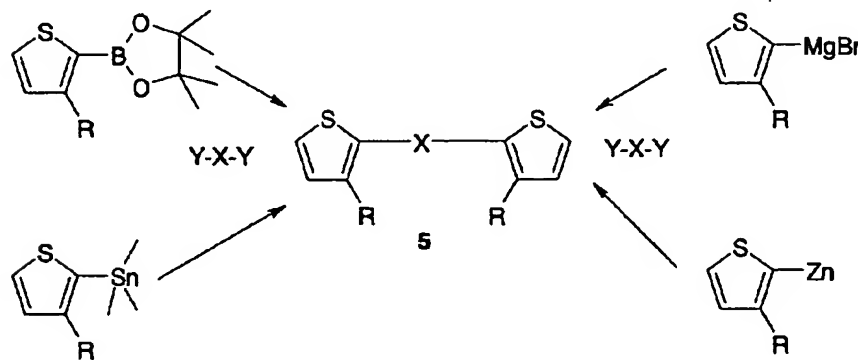
三量体の合成を、多くの異なる方法において実施することができる。アルキルチオフェンの反応性有機金属種の多くを、ジハロ芳香族種と、遷移金属触媒の下で反応させて、スキーム1に示すように、三量体を生成することができる。これはまた、二有機金属種と反応させたハロアルキルチオフェンで逆転させることができる。

【0066】

スキーム1：

【化18】

30



40

式中、 X 、 Y および R は、前に示した意味を有し、 Y は、ハロゲン、好ましくは Br または I である。

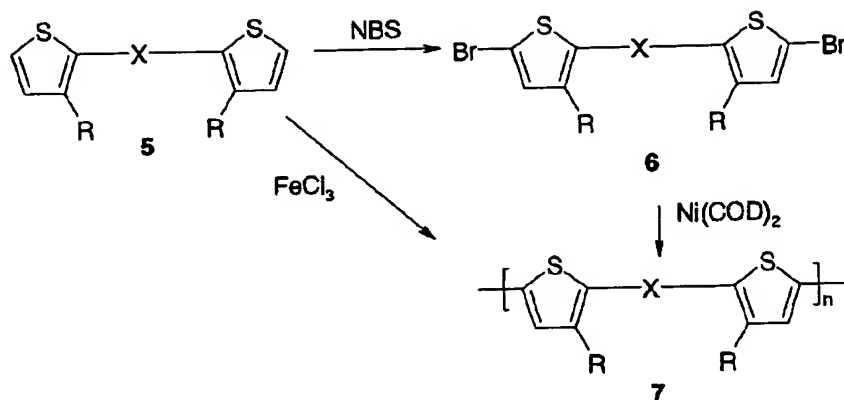
【0067】

生成した後に、三量体(5)を、スキーム2に示すように、酸化的重合により直接重合させることができるか、または、さらに誘導体化して、ジハロ(6)種とし、続いていくつかの方法論の1つ、例えばヤマモト法[Yamamoto, T.; Morita, A.; Miyazaki, Y.; Maruyama, T.; Wakayama, H.; Zhou, Z.; Nakamura, Y.; Kanbara, T.; Sasaki, S.; Kubota K. macromolecules, 1992, 25, 1214]またはマッククロー(McCullough)法[Loewe, R 50

.S.; Khersonsky, S.M.; McCullough, R.D. 1999] により重合させることができる。

スキーム 2 :

【化 19】



【 0 0 6 8 】

方法 2 : クロスカップリング

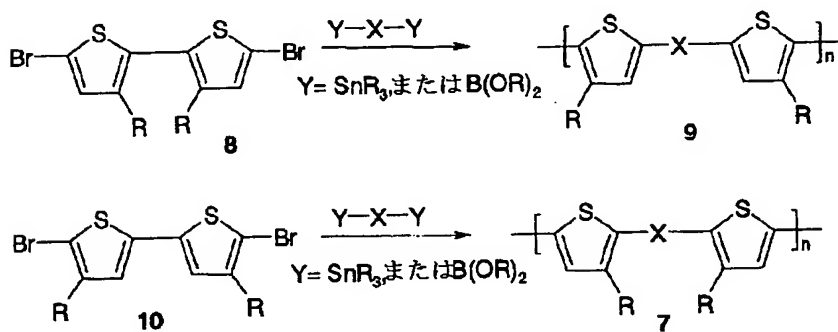
これらのポリマーへの代替の経路は、スキーム 3 に示すように、クロスカップリング重合を実施することである。ジブromピチオフェン (8 または 10) を、ビススタンニルま 20
たはビスボロン酸芳香族種のいずれかと、遷移金属触媒の存在下で反応させて、ポリマー
(9 または 7) を得る。

【 0 0 6 9 】

前に示したものに類似する方法を用いて、式 I c で表されるポリマーを合成することが
できる。

スキーム 3 :

【化 20】



【 0 0 7 0 】

本発明の他の観点、本発明の化合物および材料の酸化形態および還元形態の両方に関 40
する。電子の損失または獲得の結果、高い導電性を有する高度に脱局在化されたイオン性
形態が形成する。このことは、一般的なドーパントに暴露する際に生じ得る。好適なドー
パントおよびドーピング方法は、例えば、EP 0 528 662、US 5,198,153 または WO 96/2165
9 から、当業者に知られている。

【 0 0 7 1 】

ドーピングプロセスは、代表的に、半導体材料を酸化剤または還元剤でレドックス反応
において処理して、対応する対イオンが用いられるドーパントから由来する、材料中の脱
局在したイオン性中心を形成することを意味する。好適なドーピング方法は、例えば、大
気圧または減圧においてドーピング蒸気に暴露し、ドーパントを含む溶液中で電気化学的
にドーピングし、ドーパントを、熱的に拡散すべき半導体材料と接触させ、ドーパント 50

を半導体材料中にイオン注入することを含む。

【 0 0 7 2 】

電子が担体として用いられる際には、好適なドーパントは、例えば、ハロゲン（例えば、 I_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 ICl 、 ICl_3 、 IBr および IF ）、ルイス酸（例えば、 PF_5 、 AsF_5 、 SbF_5 、 BF_3 、 BCl_3 、 $SbCl_5$ 、 BBr_3 および SO_3 ）、プロトン酸、有機酸またはアミノ酸（例えば、 HF 、 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 、 FSO_3H および $ClSO_3H$ ）、遷移金属化合物（例えば、 $FeCl_3$ 、 $FeOCl$ 、 $Fe(ClO_4)_3$ 、 $Fe(4-CH_3C_6H_4SO_3)_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $ZrCl_4$ 、 $HfCl_4$ 、 NbF_5 、 $NbCl_5$ 、 $TaCl_5$ 、 MoF_5 、 $MoCl_5$ 、 WF_6 、 WCl_6 、 UF_6 および $LnCl_3$ （ここで、 Ln は、ランタノイドである））
10、陰イオン（例えば、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 I_3^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $FeCl_4^-$ 、 $Fe(CN)_6^{3-}$ および種々のスルホン酸の陰イオン、例えばアリール- SO_3^- ）である。

【 0 0 7 3 】

正孔が担体として用いられる際には、ドーパントの例は、陽イオン（例えば、 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ および Cs^+ ）、アルカリ金属（例えば、 Li 、 Na 、 K 、 Rb および Cs ）、アルカリ土類金属（例えば、 Ca 、 Sr および Ba ）、 O_2 、 $XeOF_4$ 、 $(NO_2^+)(SbF_6^-)$ 、 $(NO_2^+)(SbCl_6^-)$ 、 $(NO_2^+)(BF_4^-)$ 、 $AgClO_4$ 、 H_2IrCl_6 、 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 FSO_2OOSO_2F 、 Eu 、アセチルコリン、 R_4N^+ （ R は、アルキル基である）、 R_4P^+ （ R は、アルキル基である）、 R_4As^+ （ R は、アルキル基である）および R_3S^+ （ R は、アルキル基である））である。
20

【 0 0 7 4 】

本発明の化合物および材料の導電性形態を、用途、例えば有機発光ダイオード用途における電荷注入層およびITO平坦化層、平坦パネルディスプレイおよびタッチスクリーン用のフィルム、帯電防止フィルム、印刷された導電性基板、電子的用途におけるパターンまたは区域、例えば印刷回路板およびコンデンサであるが、これらには限定されない用途における有機「金属」として用いることができる。

【 0 0 7 5 】

本発明の好ましい態様は、メソゲン性または液晶性であり、極めて好ましくは1つまたは2つ以上の重合可能な基を含む、式Iおよびこの好ましい従属式で表されるモノマー、オリゴマーおよびポリマーに関する。このタイプの極めて好ましい材料は、式Iおよびこの好ましい従属式で表されるモノマーおよびオリゴマーであり、ここで、 n は、1~15の整数であり、 R^5 および/または R^6 は、 $P-Sp-$ を示す。
30

【 0 0 7 6 】

これらの材料は、これらが、既知の手法によりこれらの液晶相において均一な高度に秩序づけられた配向に整列し、従って特に高い電荷担体可動性をもたらす一層高い程度の秩序を示すことができるため、特に、半導体材料もしくは電荷移動材料として有用である。高度に秩序づけられた液晶状態を、基Pを介してのインサイチュ重合または架橋により固定して、高い電荷担体可動性並びに高い熱的、機械的および化学的安定性を有するポリマーフィルムを得ることができる。
40

【 0 0 7 7 】

例えば、デバイスが、重合可能な液晶材料から、インサイチュでの重合により製造されている場合には、液晶材料は、式Iおよびこの好ましい従属式で表される1種または2種以上のモノマーまたはオリゴマーを含み、ここで、 R^5 および R^6 の一方または両方は、 $P-Sp-$ を示す。液晶ポリマーを先ず、例えば溶液中での重合により製造し、単離されたポリマーを用いてデバイスを製造する場合には、ポリマーは、好ましくは、式Iおよびこの好ましい従属式で表される1種または2種以上のモノマーまたはオリゴマーを含む液晶材料から製造されており、ここで、 R^5 および R^6 の一方は、 $P-Sp-$ を示す。

【 0 0 7 8 】

また、本発明の重合可能なモノマー、オリゴマーおよびポリマーを、従来技術から知られている他の重合可能なメソゲン性または液晶モノマーと共重合させて、液晶相挙動を誘発するかまたは増強することが可能である。

【 0 0 7 9 】

従って、本発明の他の観点は、少なくとも1つの重合可能な基を含み、および随意に、1種または2種以上の他の重合可能な化合物を含み、ここで、本発明の少なくとも1種の重合可能なモノマー、オリゴマーおよびポリマーおよび/または他の重合可能な化合物が、メソゲン性または液晶性である、本明細書中に記載した本発明の1種または2種以上のモノマー、オリゴマーまたはポリマーを含む重合可能な液晶材料に関する。

【 0 0 8 0 】

10

特に好ましいのは、ネマティックおよび/またはスメクティック相を有する液晶材料である。FET用途のために、スメクティック材料が特に好ましい。OLED用途のために、ネマティックまたはスメクティック材料が、特に好ましい。

本発明の他の観点は、液晶相において巨視的に均一な配向に整列し、重合または架橋して、配向した状態を固定する、前に定義した重合可能な液晶材料から得られる、電荷移動特性を有する異方性ポリマーフィルムに関する。

【 0 0 8 1 】

好ましくは、重合は、好ましくは本発明の半導体材料を含む電子的または光学的デバイスの製作中の、材料の被覆された層のインサイチュ重合として、実施される。液晶材料の場合において、これらは、好ましくは、重合前に、これらの液晶状態において、ホメオトロピック配向中に整列し、ここで、共役 π 電子系は、電荷移動の方向に直交する。これにより、分子間距離が最小になり、従って次に、分子間で電荷を移動させるのに必要なエネルギーが最小になることが確実になる。次に、分子は、重合または架橋されて、液晶状態の均一な配向が固定される。整列および硬化が、材料の液晶相または中間相において実施される。この手法は、業界において知られており、一般的に、例えば、D. J. Broer, et al., Angew. Makromol. Chem. 183, (1990), 45-66に記載されている。

20

【 0 0 8 2 】

液晶材料の整列は、例えば、材料を被覆する基板の処理、被覆中または被覆後の材料の切断、被覆した材料への磁場もしくは電場の適用、または界面活性化合物の液晶材料への添加により達成することができる。整列手法の概要は、例えば、I. Sageにより、"Thermotropic Liquid Crystals", G. W. Gray編、John Wiley & Sons, 1987, 75-77頁中に、およびT. UchidaおよびH. Sekiにより、"Liquid Crystals - Applications and Uses Vol. 3", B. Bahadur編、World Scientific Publishing, Singapore 1992, 1-63頁中に示されている。整列材料および手法の概要は、J. Cognard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 78, Supplement 1 (1981), 1-77頁により示されている。

30

【 0 0 8 3 】

重合は、熱または化学線への暴露により起こる。化学線は、光、例えばUV光、IR光もしくは可視光線での照射、X線もしくはガンマ線での照射または高エネルギー粒子、例えばイオンもしくは電子での照射を意味する。好ましくは、重合は、非吸収性波長においてUV照射により実施される。化学線のための源として、例えば単一のUVランプまたはUVランプのセットを用いることができる。高いランプ出力を用いる際には、硬化時間を減少させることができる。化学線のための他の可能な源は、レーザー、例えばUVレーザー、IRレーザーまたは可視レーザーである。

40

【 0 0 8 4 】

重合は、好ましくは、化学線の波長において吸収を示す開始剤の存在下で実施する。例えば、UV光線により重合する際には、UV照射下で分解して重合反応を開始する遊離基またはイオンを生成する光開始剤を、用いることができる。アクリレートまたはメタクリレート基を有する重合可能な材料を硬化させる際には、好ましくはラジカル光開始剤を用い、ビニル、エポキシドおよびオキセタン基を有する重合可能な材料を硬化させる際には、好ましくは陽イオン系光開始剤を用いる。また、加熱された際に分解して、重合を開始

50

する遊離基またはイオンを生成する重合開始剤を用いることが可能である。ラジカル重合のための光開始剤として、例えば、商業的に入手できるイルガキュア(Irgacure)651、イルガキュア184、ダロキュア(Darocure)1173またはダロキュア4205(すべてCiba Geigy AGから)を用いることができ、一方陽イオン性光重合の場合には、市場で入手できるUVI6974(Union Carbide)を用いることができる。

【0085】

重合可能な材料は、さらに、1種または2種以上の他の好適な成分、例えば触媒、増感剤、安定剤、阻害剤、連鎖移動剤、同時反応モノマー、界面活性化合物、潤滑剤、湿潤剤、分散剤、疎水剤(hydrophobing agent)、接着剤、流動改善剤、消泡剤、脱気剤、希釈剤、反応性希釈剤、補助剤、着色剤、染料または顔料を含むことができる。

10

【0086】

1つまたは2つ以上の基P-Sp-を含むモノマー、オリゴマーおよびポリマーはまた、重合可能なメソゲン性化合物と共重合して、液晶相挙動を誘発するかまたは増強することができる。コモノマーとして適する重合可能なメソゲン性化合物は、従来技術において知られており、例えばW093/22397; EP0,261,712; DE195,04,224; W095/22586およびW097/00600に開示されている。

【0087】

本発明の他の観点は、重合または重合類似反応により、前に定義した重合可能な液晶材料から得られた液晶側鎖ポリマー(SCLCP)に関する。特に好ましいのは、R⁵およびR⁶の一方もしくは両方が重合可能なもしくは反応性基である、式I1およびこの好ましい従属式で表される1種もしくは2種以上のモノマーまたは、1種もしくは2種以上の前述のモノマーを含む重合可能な混合物から得られるSCLCPである。

20

【0088】

本発明の他の観点は、R⁵およびR⁶の一方もしくは両方が重合可能な基である、式I1およびこの好ましい従属式で表される1種もしくは2種以上のモノマー、または前に定義した重合可能な液晶混合物から、1種もしくは2種以上の追加のメソゲン性または非メソゲン性コモノマーとの共重合または重合類似反応により得られるSCLCPに関する。

【0089】

半導電性成分が、脂肪族スパーサー基により可撓性主鎖から分離されたペンダント基として位置されている、側鎖液晶ポリマーまたはコポリマー(SCLCP)は、高度に秩序づけられた薄片状形態を得る可能性を提供する。この構造は、極めて近い(代表的には<4Å)π-π積み重ねが生じ得る、密に密集した共役芳香族メソゲンからなる。この積み重ねは、分子間電荷移動を一層容易に発生させ、高い電荷担体可動性をもたらす。SCLCPは、これらを、加工前に容易に合成することができ、次に、例えば有機溶媒中で溶液から加工することができるため、特定の用途に有利である。SCLCPを溶液中で用いる場合には、これらは、適切な表面上に塗布された際および、大きい領域をもたらすことができるこれらの中間相温度において、高度に秩序づけられたドメインの際に、自発的に配向することができる。

30

【0090】

SCLCPは、本発明の重合可能な化合物または混合物から、前記した方法により、または、例えば、ラジカル性、陰イオン性または陽イオン性連鎖重合、重付加または重縮合を含む、当業者に知られている慣用の重合手法により、製造することができる。重合は、例えば、被覆および予備整列を必要とせずに、溶液中での重合として、またはインサイチュでの重合として実施することができる。また、SCLCPを、好適な反応性基を有する本発明の化合物またはこれらの混合物を、重合類似反応において予め合成されたアイソトロピックまたは異方性ポリマー主鎖にグラフトすることにより形成することが可能である。

40

【0091】

例えば、末端水酸基を有する化合物を、側方カルボン酸またはエステル基を有するポリマー主鎖に付着させることができ、末端イソシアネート基を有する化合物を、遊離の水酸

50

基を有する主鎖に加えることができ、末端ビニルまたはビニルオキシ基を有する化合物を、例えば、Si-H基を有するポリシロキサン主鎖に加えることができる。また、SCLC Pを、慣用のメソゲン性または非メソゲン性モノマーと共に、本発明の化合物から共重合または重合類似反応により形成することが可能である。好適なモノマーは、当業者に知られている。原則的に、所望のポリマー形成反応を受けることができる反応性または重合可能な基、例えば前に定義した重合可能なまたは反応性基Pを担持する、業界において知られているすべての慣用のモノマーを用いることが可能である。

【 0 0 9 2 】

代表的なメソゲン性モノマーは、例えば、W O 93/22397、EP 0 261 712、DE 195 04 2 24、W O 95/22586、W O 97/00600およびGB 2 351 734に述べられているものである。代表的な非メソゲン性モノマーは、例えば、1～20個のC原子を有するアルキル基を有するアルキルモノもしくはジアクリレートまたはアルキルモノしくはジメタクリレート、例えばメチルアクリレートまたはメチルメタクリレート、トリメチルプロパントリメタクリレートまたはペンタエリスリトールテトラアクリレートである。

【 0 0 9 3 】

本発明のモノマー、オリゴマーおよびポリマーは、光学的、電子的および半導体材料として、特に、例えば、集積回路の素子、IDタグまたはTF T用途としての電界効果トランジスタ(FET)における電荷移動材料として有用である。あるいはまた、これらを、エレクトロルミネセントディスプレイ用途における有機発光ダイオード(OLED)において、または例えば液晶ディスプレイのバックライトとして、光起電またはセンサー材料として、電子写真式記録のため、および他の半導体用途のために用いることができる。

【 0 0 9 4 】

特に、本発明のオリゴマーおよびポリマーは、これらの化合物の溶液を用いた製造方法を可能にする、有利な可溶特性を示す。従って、層および被膜を含むフィルムを、低費用生産手法、例えばスピンコートにより生じさせることができる。好適な溶媒または溶媒混合物は、アルカンおよび/または芳香族化合物、特にこれらのフッ素化誘導体を含む。

【 0 0 9 5 】

本発明の材料は、光学的、電子的および半導体材料として、特に電界効果トランジスタ(FET)における電荷移動材料として、光起電またはセンサー材料として、電子写真式記録用に、および他の半導体用途用に有用である。有機半導電性材料を、ゲート誘電体とドレインおよびソース電極との間にフィルムとして配置した、このようなFETは、一般的に、例えばUS 5,892,244、W O 00/79617、US 5,998,804並びに背景および従来技術の章において引用されている、および以下に列挙する参考文献から知られている。利点、例えば本発明の化合物の可溶特性を用いた低費用生産および従って大面積の加工性のために、これらのFETの好ましい用途は、例えば集積回路、TF Tディスプレイおよびセキュリティ用途である。

【 0 0 9 6 】

セキュリティ用途において、電界効果トランジスタおよび半導電性材料を有する他のデバイス、例えばトランジスタまたはダイオードを、有価証券、例えば貨幣、クレジットカードまたはIDカード、国のIDドキュメント、免許証または金銭的価値を有するすべての製品、例えば切手、チケット、株券、小切手などを証明し、偽造を防止するためのIDタグまたはセキュリティマーキングに用いることができる。

【 0 0 9 7 】

あるいはまた、本発明のモノマー、オリゴマーおよびポリマーを、有機発光デバイスまたはダイオード(OLED)、例えばディスプレイ用途において、または例えば液晶ディスプレイのバックライトとして用いることができる。一般的なOLEDは、多層構造を用いて実現される。発光層は、一般的に、1つまたは2つ以上の電子移動および/または正孔移動層の間にはさまれる。電圧を印加することにより、電荷担体としての電子および正孔は、発光層の方向に移動し、ここで、これらの組み替えにより、励起および従って発光層中に含まれるルモフォア(lumophor)単位のルミネセンスが得られる。

【 0 0 9 8 】

本発明の化合物、材料およびフィルムを、これらの電気的および／または光学的特性に対応して、1つまたは2つ以上の電荷移動層および／または発光層において用いることができる。さらに、発光層内でのこれらの使用は、本発明の化合物、材料およびフィルムが、これら自体エレクトロルミネセント特性を示すか、またはエレクトロルミネセント基もしくは化合物を含む場合に、特に有利である。OLEDにおいて用いるための好適なモノマー、オリゴマーおよびポリマー化合物または材料の選択、特徴づけおよび加工は、一般的に、当業者により知られている。例えばMeerholz, Synthetic Materials, 111-112, 2000, 31-34, Alcalá, J. Appl. Phys., 88, 2000, 7124-7128およびここに引用されている文献参照。

10

【 0 0 9 9 】

他の使用において、本発明の化合物、材料またはフィルム、特にフォトルミネセント特性を示すものは、例えばEP 0 889 350 A1に、またはC. Weder et al., Science, 279, 1998, 835-837により記載されているディスプレイデバイスの光源の材料として用いることができる。

【 0 1 0 0 】

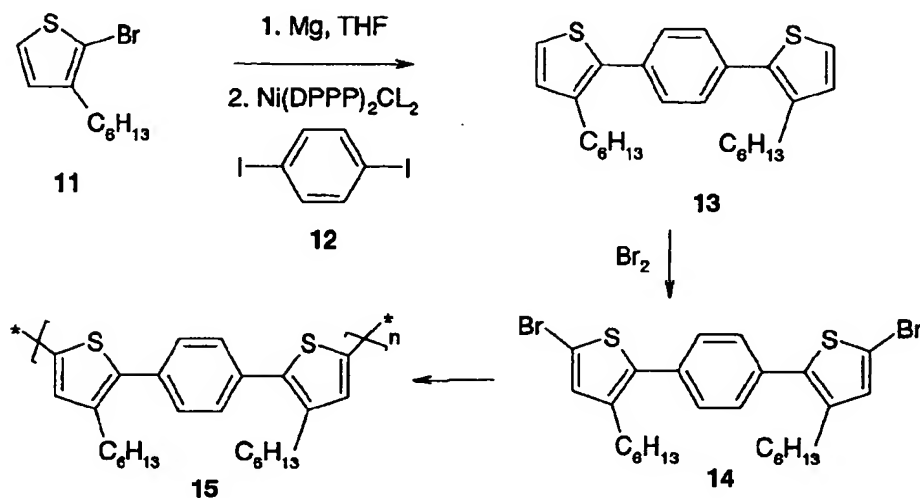
本発明を、以下の例によりさらに説明する。

例 1

ポリマー (15) を、以下に記載するようにして製造した。

【 化 2 1 】

20



30

【 0 1 0 1 】

ジヨードベンゼン (12) を、2-ブロモ、3-ヘキシルチオフェンのグリニヤール試薬に、ニッケル触媒の存在下でカップリングさせて、ター芳香族種 (13) を得た。この物質を、臭素化してモノマー (14) を得た。このモノマーを、ヤマモト方法論により、触媒としてニッケルシクロオクタジエンを用いて重合させて、ポリマー (15) を得た。この物質は、 $1.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{V s}$ の可動性および $> 10^4$ の ON/OFF 比率を有し、 $120 \sim 160^\circ \text{C}$ の可能な LC 相を有する。

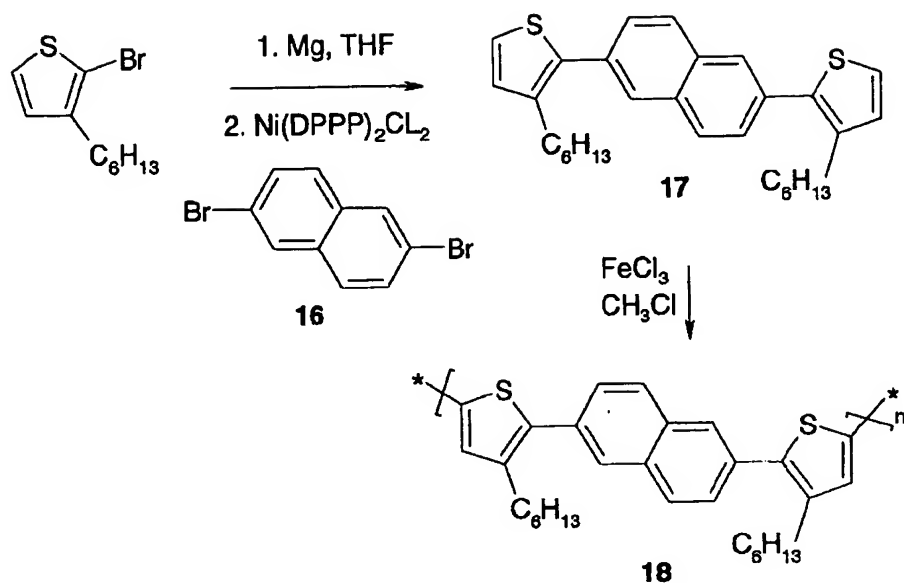
40

【 0 1 0 2 】

例 2

ポリマー (18) を、以下に記載するようにして製造した。

【化 2 2】



10

【 0 1 0 3】

20

ジブromonaphタレン (16) を、2-ブromo、3-ヘキシルチオフェンのグリニヤール試薬に、ニッケル触媒の存在下でカップリングさせて、モノマー (17) を得た。モノマーを、塩化鉄を用いた化学的酸化により重合させて、ポリマー (18) を得た。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 0 4】

本発明によれば、合成するのが容易であり、高い電荷可動性、良好な加工性および酸化安定性を有する、半導体材料もしくは電荷移動材料として用いるための新規な材料およびこれらの素子、例えば集積回路の素子としての電界効果トランジスタ (FET) もしくは薄膜トランジスタ (TFT) の、および有機発光ダイオード (OLED) 用途、例えばエレクトロルミネセントディスプレイまたは液晶ディスプレイのバックライトを含む、新規な半導体および電荷移動素子、並びに新規なおよび改善された電気光学的、電子およびエレクトロルミネセントデバイスが提供される。したがって、本発明は、電子材料産業およびその関連産業の発展に大いに寄与するものである。

30

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H 0 5 B 33/14	H 0 5 B 33/22	B
H 0 5 B 33/22	H 0 5 B 33/22	D
	H 0 1 L 29/78	6 1 8 B

(72) 発明者 マーティン・ヒューニー
 ドイツ連邦共和国 デー— 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2
 5 0

(72) 発明者 マーク・ジャイルズ
 ドイツ連邦共和国 デー— 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2
 5 0

(72) 発明者 スティーブン・ティアニー
 ドイツ連邦共和国 デー— 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2
 5 0

(72) 発明者 イアン・マックローチ
 ドイツ連邦共和国 デー— 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2
 5 0

(72) 発明者 クレア・ベイリー
 ドイツ連邦共和国 デー— 6 4 2 9 3 ダルムシュタット フランクフルター シュトラーセ 2
 5 0

F ターム (参考) 3K007 AB01 AB11 AB18 DB03
 4J032 BA04 BA05 BB06 BC01 BC03 CG01
 5F110 AA01 AA06 BB01 GG05

THIS PAGE BLANK (USPTO)